

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-052337  
(43)Date of publication of application : 28.02.1989

(51)Int.Cl.

H01B 13/00  
// B28B 1/00  
H01B 12/04

(21)Application number : 62-207899  
(22)Date of filing : 21.08.1987

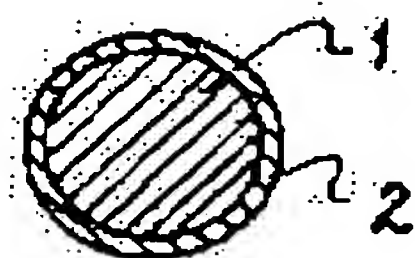
(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD  
(72)Inventor : TAKADA YOSHINORI  
HIRAOKA MAKOTO  
SUKETANI SHIGENORI

(54) MANUFACTURE OF SUPERCONDUCTIVE WIRE

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the oxygen deficiency of a ceramic superconductor and improve the superconductive characteristics in a superconductive wire to be obtained by using a silver pipe containing oxygen in the oversaturated state.

CONSTITUTION: The ceramic powder 1 with the superconductive composition is filled in a silver pipe 2 containing oxygen in the oversaturated state, a filled body thus obtained is wire-drawn, a wire-drawn body is heat-treated to sinter the ceramic powder 1 in it. The oxygen content in the silver pipe 2 is set to 100ppm or more, preferably 100W2000ppm. The ceramic powder filled in the silver pipe 2 has the superconductive composition, raw materials such as  $Y_2O_3$ ,  $Y(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ,  $BaCO_3$  are mixed at the mixing ratio to form a superconductor, e.g., the composition of  $YBa_2Cu_3O_p$  or  $Y1-qBa_qCuO_r$ , or the mixture is temporarily fired and sintered to obtain the superconductor, and it is crushed. The oxygen deficiency in a ceramic superconductor thus obtained is suppressed or prevented.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-52337

⑬ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和64年(1989)2月28日
H 01 B 13/00	HCU	Z-8222-5E	
// B 28 B 1/00	ZAA	H-6865-4G	
H 01 B 12/04	ZAA	7227-5E	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 超電導線の製造方法

⑯ 特 願 昭62-207899

⑰ 出 願 昭62(1987)8月21日

⑱ 発 明 者 高 田 善 典 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社  
内

⑲ 発 明 者 平 岡 誠 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社  
内

⑳ 発 明 者 祐 谷 重 徳 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社  
内

㉑ 出 願 人 三菱電線工業株式会社 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

㉒ 代 理 人 弁理士 藤 本 勉

明 細 書

1. 発明の名称 超電導線の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 酸素を過飽和な状態で含有する銀パイプに超電導組成のセラミック粉末を充填する工程、得られた充填体を伸線処理する工程、得られた伸線処理体を加熱処理して内部のセラミック粉末を焼結処理する工程からなることを特徴とする超電導線の製造方法。

2. 銀パイプの酸素含有量が100ppm以上である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、酸素を過飽和な状態で含有する銀パイプを用いて超電導線を製造する方法に関するものである。

従来の技術及び問題点

銀パイプに超電導組成のセラミック粉末を充填し、これに伸線処理と焼結処理を施して超電導線を製造する方法が提案されている。

従来、その銀パイプとしては酸素含有量が10ppm以下の通例の銀からなるものが用いられており、得られるセラミック系超電導体が酸素欠損を起しやすい問題点があった。

問題点を解決するための手段

本発明は酸素を過飽和な状態で含有する銀パイプを用いることにより上記の問題点を克服したものである。

すなわち、本発明は、酸素を過飽和な状態で含有する銀パイプに超電導組成のセラミック粉末を充填する工程、得られた充填体を伸線処理する工程、得られた伸線処理体を加熱処理して内部のセラミック粉末を焼結処理する工程からなることを特徴とする超電導線の製造方法を提供するものである。

作用

酸素を過飽和な状態で含有する銀パイプを用いることにより、得られるセラミック系超電導体における酸素欠損が抑制ないし防止される。その理由は明白でないが本発明者らは次のように考えて

いる。すなわち、セラミック粉末の焼結処理時に当該銀パイプより酸素が放出されて、あるいは当該銀パイプが酸素を閉じ込めて、パイプ内に酸素分圧の高い雰囲気形成されるためではないかと考えている。

#### 発明の構成要素の例示

本発明においては、酸素を過飽和な状態で含有する銀パイプが用いられる。その製造は例えば、まず所定の酸素分圧状態にある雰囲気下に溶融銀において酸素の溶解反応が平衡状態になるまで放置するなどして、溶融銀中に酸素を溶解させる。次に、得られた溶融銀を水冷鋳型などに注型するなどして急冷凝固させて棒体を得、その棒体をパイプに加工する方式、あるいは酸素を溶解させた溶融銀を噴霧法等で急冷凝固させて銀粉を得、その銀粉を銀ケースに充填してピレットを作製し、静水圧押出法などによりパイプに成形して必要に応じスウェーピング等により寸法仕上げを施す方式などにより行うことができる。

ちなみに、溶融銀(973℃)を酸素分圧が15Torr

より、その粒径が小さいほど好ましい。一般には、100 $\mu$ m以下の粒径が好ましい。

超電導組成のセラミック粉末を銀パイプ内に充填して得た充填体は必要に応じそのパイプ端を閉塞したのち、伸線処理して細径化される。伸線処理は加熱下に行ってもよいし、常温で行ってもよい。また、円形(第1図)や帯状形(第2図)など任意な形態に伸線処理してよい。なお、図中の1が焼結処理された超電導体となるべきセラミック粉末層、2が外周の銀層である。

伸線処理体は次に加熱されて内部のセラミック粉末が焼結処理される。加熱条件は超電導組成のセラミック粉末の種類、そのセラミック粉末が原料物質の単なる混合物か、その仮焼体か、あるいは超電導体とされた粉末であるかなどにより異なり、適宜に決定される。一般には700~1200℃、2~30時間の加熱条件である。

なお、超電導線におけるセラミック系超電導体の直径ないし層厚、銀層の厚さなどは適宜に決定される。一般には、セラミック系超電導体の直径

の電気炉に酸素溶解反応が平衡状態になるまで放置し、その溶融銀を水冷鋳型(7mm×7mm×40mm)にて鑄造した銀は430ppmの酸素を含む。

なお、銀パイプにおける酸素含有量は100ppm以上、就中100~2,000ppmが好ましい。

本発明において銀パイプ内に充填されるセラミック粉末は超電導組成のものである。すなわち、超電導体を形成する例えば $YBa_2Cu_3O_7$ や $Y_{1-x}Ba_xCuO_7$ などの組成となる配合割合で $Y_2O_3$ 、 $Y(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 、 $BaCO_3$ 、 $Ba(NO_3)_2$ 、 $BaF_2$ 、 $CuO$ 、 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 等の原料を混合(共沈法やソルゲル法等の湿式混合法も含む。)したもの、あるいはその混合物を仮焼処理ないし焼結処理して超電導体としこれを粉砕したものである。なお、YはLa、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tb、Yb、Luなどの希土類元素で置換することができ、BaはSrなどのアルカリ土類金属で置換することができる。また、OはFなどでその一部を置換することができる。用いるセラミック粉末は密充填性などの点

ないし層厚が200 $\mu$ m~5mmで、銀層の厚さが50 $\mu$ m~2mmである。

#### 発明の効果

本発明によれば酸素を過飽和な状態で含有する銀パイプを用いたので、得られる超電導線におけるセラミック系超電導体の酸素欠損を抑制することができる。その結果、超電導特性に優れた超電導線とすることができる。

#### 実施例

##### 参考例

純度がそれぞれ99.9%の $Y_2O_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CuO$ を $YBa_2Cu_3O_7$ 又は $Y_{1-x}Ba_xCuO_7$ の組成となる割合で用い、これらを高純度アルミナ製の乳鉢と乳棒を用いてエタノールを媒体として湿式粉砕混合したのち、自然乾燥させた。

得られたセラミック粉末を金型に充填し、ハンドプレスにより1000kg/cm<sup>2</sup>で押圧して直径約10mm、長さ50mm、密度4.9g/cm<sup>3</sup>の棒体を得、これを大気中、900℃で24時間加熱処理したのち加熱炉内で自然冷却させた。得られた仮焼体の密度は

$YBa_2Cu_3O_7$  型の組成物が  $5.1\text{ g/cm}^3$  であり、 $Y_{0.9}Ba_{0.7}CuO_3$  型の組成物が  $5.2\text{ g/cm}^3$  であった。そしてこの仮焼体を粉碎したのち、再度エタノールを媒体として湿式混合し、自然乾燥させた。

#### 実施例 1

参考例で  $YBa_2Cu_3O_7$  型組成物として仮焼して得たセラミック粉末を、直径  $6\text{ mm}$ 、肉厚  $1\text{ mm}$ 、長さ  $400\text{ mm}$ 、重さ  $66\text{ g}$ 、酸素含有量  $530\text{ ppm}$  の銀パイプ内に充填した。得られた充填体の重さは  $81\text{ g}$  であった。

なお、用いた銀パイプは、酸素分圧を  $23\text{ Torr}$  に調節した  $975^\circ\text{C}$  の電気炉内で銅をマグネシアルツボに入れて溶融させると共に、放置して酸素を飽和させ、ついで酸素が飽和した溶融銅を水冷鑄型に注型して急冷凝固させ、得られた棒体をくり貫いてパイプとしたものである。

次に、その充填体におけるパイプ端を閉塞したのち、断面減少率を  $7\sim 10\%$  として線引用ダイスにより伸線処理し、直径  $0.5\text{ mm}$  の線材とした。

次に、伸線処理体を  $950^\circ\text{C}$  で  $24$  時間加熱して焼

結処理したのち、炉内で自然冷却させて超電導線を得た。超電導線はその外径が  $0.5\text{ mm}$  で、長さが約  $58\text{ m}$  であり、外周の銀層の厚さが  $0.12\text{ mm}$  のものであった。また、超電導体は  $YBa_2Cu_3O_{6.7}$  の組成で表されるものであり、その酸素欠損量は  $0.3$  であった。

#### 比較例 1

銀パイプとして酸素含有量が  $5\text{ ppm}$  の通常のもを用いたほかは実施例 1 と同様にして超電導線を得た。得られた超電導体は  $YBa_2Cu_3O_{6.8}$  の組成で表されるものであり、その酸素欠損量は  $0.8$  であった。

#### 実施例 2

参考例で  $Y_{0.9}Ba_{0.7}CuO_3$  型組成物として仮焼して得たセラミック粉末を、直径  $6\text{ mm}$ 、肉厚  $1\text{ mm}$ 、長さ  $300\text{ mm}$ 、重さ  $49\text{ g}$ 、酸素含有量  $610\text{ ppm}$  の銀パイプ内に充填した。得られた充填体の重さは  $61\text{ g}$  であった。なお、銀パイプは実施例 1 の場合と同様にして得たものである。

次に、その充填体におけるパイプ端を閉塞した

のち伸線処理した。伸線処理はプレスロールで偏平化させ、厚さ  $0.7\text{ mm}$  の帯状形の線材とした。

次に、伸線処理体を  $900^\circ\text{C}$  で  $24$  時間加熱して焼結処理したのち、炉内で自然冷却させて超電導線を得た。超電導線は幅が  $3.7\text{ mm}$  で、長さが約  $39\text{ m}$  であり、外周の銀層の厚さが  $0.24\text{ mm}$  のものであった。また、超電導体は  $Y_{0.9}Ba_{0.7}CuO_{2.9}$  の組成で表されるものであり、酸素欠損量は  $0.1$  であった。

#### 比較例 2

銀パイプとして酸素含有量が  $5\text{ ppm}$  の通常のもを用いたほかは実施例 2 と同様にして超電導線を得た。得られた超電導体は  $Y_{0.9}Ba_{0.7}CuO_{2.8}$  の組成で表されるものであり、酸素欠損量は  $0.8$  であった。

#### 評価試験

実施例、比較例で得た超電導線より約  $3\text{ cm}$  長さの試験片を切り取り、これについて臨界温度、臨界電流密度を調べた。その結果を表に示した。

なお、臨界温度は  $0.1\text{ A/cm}^2$  の電流密度下、液体ヘリウムで冷却しながら 4 端子法により電気抵抗

の温度による変化を測定し、X-Yレコーダーにおける電気抵抗値が 0 となったときの温度である。

また、臨界電流密度はパワーリードと共に液体窒素で冷却しながら徐々に電流値をあげて 4 端子法により IR ドロップの電流による変化を測定し、X-Yレコーダーにおける IR ドロップが出現したときの電流値である。

	臨界温度 (K)	臨界電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )
実施例 1	92	510
比較例 1	89	120
実施例 2	91	490
比較例 2	88	105

なお、いずれの実施例、比較例においても、磁化変化法による試験で臨界温度以下での反磁性シグナル（マイスナー効果）が確認された。

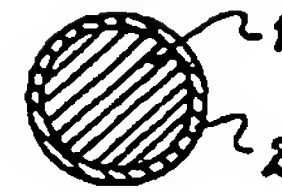
4 図面の簡単な説明

第1図、第2図はそれぞれ伸線処理物の形態を例示した断面図である。

- 1 : 焼結処理された超電導体となるべきセラミック粉末層
- 2 : 炭層

特許出願人 三菱電線工業株式会社  
代理人 藤 本 勉

第 1 図



第 2 図

